

BATTERY ELECTRODE AND BATTERY USING IT

Publication number: JP11086844

Publication date: 1999-03-30

Inventor: MATSUDA YOSHIO; NAKAE TAKEJI; ADACHI MASAYA; TAKANISHI KEIJIRO; INOUE GAKUJI; TSUKAMOTO JUN; SHIMOYAMA NAOKI; IWASAKI NAOKI

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- international: *H01M4/58; H01M4/02; H01M4/80; H01M10/40; H01M4/58; H01M4/02; H01M4/70; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/02; H01M4/58; H01M4/80; H01M10/40*

- european:

Application number: JP19970261567 19970926

Priority number(s): JP19970261567 19970926; JP19960254330 19960926; JP19970074099 19970326; JP19970074100 19970326; JP19970183866 19970709

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP11086844**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode superior in handling property and having high capacity, high output characteristic, good cycle characteristic, and high safety by integrally forming an electrically insulating fine porous film, having specific strength and elastic modulus on an electrode substrate by the wet coagulation method. **SOLUTION:** A fine porous film made mainly of a thermoplastic resin is integrally provided on an electrode substrate provided with an active material made of a lithium composite oxide or a carbon material on a conductive material via a binder. A fluorine-containing polymer containing α -polyvinylidene fluoride 40 wt. % or above and/or a sulfur-containing polymer is preferably used for this thermoplastic resin. The fine porous film is made of a wet coagulation paint film with the thickness of about 200 μ m or below, having a strength of 0.1-10 MPa, preferably 0.5-2 MPa, an elastic modulus of 10-200 MPa, preferably 10-100 MPa, the median diameter of the fine bore diameter of 40-1500 mm, and the porosity of 40-90%, preferably 65-90%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86844

(43)公開日 平成11年(1999)3月30日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 4/02
4/58
4/80
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/02
4/58
4/80
10/40

B
C
Z

審査請求 未請求 請求項の数37 O.L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平9-261567
(22)出願日 平成9年(1997)9月26日
(31)優先権主張番号 特願平8-254330
(32)優先日 平8(1996)9月26日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平9-74099
(32)優先日 平9(1997)3月26日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平9-74100
(32)優先日 平9(1997)3月26日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 松田 良夫
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72)発明者 中江 武次
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 滋賀殖
産株式会社内
(72)発明者 足立 健哉
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電極およびそれを用いた電池

(57)【要約】

【課題】高容量、高出力特性およびサイクル特性良好、かつ安全性の高い電池用電極およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】電気絶縁性の微多孔膜が電極基板上に一体化されて設けられていることを特徴とする電池用電極。

1 【特許請求の範囲】

【請求項1】電気絶縁性の微多孔膜が電極基板上に一体化されて設けられていることを特徴とする電池用電極。

【請求項2】該微多孔膜が、熱可塑性樹脂を主成分としていることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項3】該熱可塑性樹脂が、フッ素含有ポリマーおよび/または硫黄含有ポリマーを含むことを特徴とする請求項2に記載の電池用電極。

【請求項4】該熱可塑性樹脂における α 型のポリフッ化ビニリデン含有割合が40重量%以上であることを特徴とする請求項3に記載の電池用電極。

【請求項5】該熱可塑性樹脂における α 型のポリフッ化ビニリデン含有割合が80重量%以上であることを特徴とする請求項4に記載の電池用電極。

【請求項6】該微多孔膜が、湿式凝固塗膜であることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項7】該微多孔膜が、電極上に凝固した膜であることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項8】該微多孔膜の強度が、0.1 MPa以上10 MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項9】該微多孔膜の強度が、0.5 MPa以上2 MPa以下であることを特徴とする請求項8に記載の電池用電極。

【請求項10】該微多孔膜の弾性率が、10 MPa以上200 MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項11】該微多孔膜の弾性率が、10 MPa以上100 MPa以下であることを特徴とする請求項10に記載の電池用電極。

【請求項12】該微多孔膜の細孔径のメティアン径が、40 nm～1500 nmであることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項13】該微多孔膜の空孔率が、40～90%であることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項14】該微多孔膜の空孔率が、65～90%であることを特徴とする請求項13に記載の電池用電極。

【請求項15】該微多孔膜が、吸熱材、難燃材および酸化防止剤の中から選ばれた少なくとも一種の材料を含む多孔膜であることを特徴とする請求項1に記載の電池用電極。

【請求項16】該吸熱材が、亜鉛および/またはマンガン含有有機化合物であることを特徴とする請求項15に記載の電池用電極。

【請求項17】該難燃剤が、臭素含有有機化合物であることを特徴とする請求項15または請求項16に記載の電池用電極。

【請求項18】該酸化防止剤が、ヒンダードアミン系有機化合物であることを特徴とする請求項15に記載の電池用電極。

10 【請求項19】電極材が、活物質、および/または結着材、導電材から構成される請求項15に記載の電池用電極。

【請求項20】該活物質が、リチウム複合酸化物であることを特徴とする請求項19に記載の電池用電極。

【請求項21】該リチウム複合酸化物が、 $L_i_x C_o O_x$ ($0 < x \leq 1.0$)、 $L_i_x N_i O_x$ ($0 < x \leq 1.0$)、またはこれらの金属元素の一部をアルカリ土類金属元素および/または遷移金属元素で置換したものであることを特徴とする請求項20に記載の電池用電極。

【請求項22】該活物質が、炭素質材料であることを特徴とする請求項21に記載の電池用電極。

【請求項23】該炭素質材料が、炭素繊維および/または黒鉛粉末からなることを特徴とする請求項22に記載の電池用電極。

【請求項24】該炭素繊維が、平均長30 μm以下の短繊維状であることを特徴とする請求項23に記載の電池用電極。

20 【請求項25】請求項1～24のいずれかに記載の電極を用いていることを特徴とする電池。

【請求項26】該電極間にセバレーターを有することを特徴とする請求項25に記載の電池。

【請求項27】正極と等電位の導電体と負極と等電位の導電体が、セバレート物質を介して1周以上対向して捲回積層されていることを特徴とする請求項25または請求項26に記載の電池。

【請求項28】該対向導電体が、捲回電極体の最外周部分および/または最内周部分に設けられていることを特徴とする請求項27に記載の電池。

30 【請求項29】該セバレート物質が、熱可塑性樹脂を主成分とした微多孔膜であることを特徴とする請求項27に記載の電池。

【請求項30】該電池が、二次電池であることを特徴とする請求項25に記載の電池。

【請求項31】非水系電解液が用いられていることを特徴とする請求項30に記載の電池。

【請求項32】該非水系電解液が、アルカリ金属塩電解質を含むことを特徴とする請求項31に記載の電池。

【請求項33】該アルカリ金属塩が、リチウム塩であることを特徴とする請求項32に記載の電池。

40 【請求項34】体積エネルギー密度が、265 Wh/1以上であることを特徴とする請求項25に記載の電池。

【請求項35】該体積エネルギー密度が、300 Wh/1以上であることを特徴とする請求項34に記載の電池。

【請求項36】重量エネルギー密度が、110 Wh/kg以上であることを特徴とする請求項25に記載の電池。

【請求項37】該重量エネルギー密度が125 Wh/kg以上であることを特徴とする請求項36に記載の電池。

池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用電極、およびそれを用いた電池に関するものであり、高容量かつ安全性に優れた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラやノート型パソコンなどのポータブル機器の普及にともない、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。従来から使用されてきた二次電池のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケルーカドミウム電池、またはニッケルー水素電池であるが、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上に課題がある。そこで、負極にリチウム金属を使用したリチウム二次電池が開発されたが、リチウムデンドライトの発生による安全性の上で問題が生じ、本格的な普及には至らなかった。その後、金属リチウム負極に代わり、デンドライト発生が少ないと言われる炭素層間化合物を負極として利用したリチウムイオン二次電池が開発され、現在、携帯機器用二次電池として飛躍的に普及している。

【0003】しかし、リチウムイオン二次電池はリチウム金属二次電池と比べて安全性が格段に向上したといえども、安全性の点でまだ技術が確立されているわけではなく、特に電池容量が増加した電池では安全性の確保が課題となっている。

【0004】従来の電池では、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微多孔膜セバレーターフィルムを正負極間に置する方法が用いられており、電極間の絶縁層としての機能のみならず、異常時に電池内を流れる電流を、発熱による微多孔の閉塞によって遮断するシャットダウン機能も備えており、電池の安全性向上には不可欠のものとされている。特に、融点の低いポリエチレンは安全性の向上に有効であり、現在最も一般的に使用されている。しかしながら、リチウムイオン二次電池ではまだ安全性が確保されるには至っておらず、発煙、発火事故の例も報告されている。

【0005】本発明者らは、かかる電池の安全性をさらに向上すべく鋭意検討した結果、電極上に直接被覆された微多孔膜の強度、弾性率、細孔径等を適切に選ぶことによっても、安全性向上が図れることを見出した。従来使用されているセバレーターは、電極巻き込みなどから高い強度、弾性率が要求され、通常強度としては200 MPa程度、弾性率としては2 GPa程度のフィルムが使用されている。しかし、前述のように、これらのセバレーターを使用しても安全性は確保されていない。

【0006】一方、リチウムデンドライトの発生を抑制し、安全性向上が図られるといわれている高分子固体電解質では、イオン伝導性を高めるため電解液溶媒など溶媒を加え、ゲル状高分子として使用されている。しか

し、これらの固体電解質は弾性率は10⁻¹~10⁻³ Pa以下と低く、電極間の保持が問題となり、本来不要であるはずのセバレーターを電極間に間置する場合が多い。

【0007】安全性の確保（特に釘刺し試験や圧壊試験などの破壊試験に合格）のために従来から適用されている対策は、（1）電極材や電解液などに工夫したものと、（2）電池構成や安全装置などに工夫したものなどがある（例えば、特開平5-326017号公報、特開平6-203827号公報、特開平6-215749号公報、特開平6-325751号公報、特開平6-333548号公報など）。（1）としては、正極活物質に熱安定性が比較的高いLiMn₂O₄を用いたり、難燃性の電解液を用いられたり、またシャットダウン効果を有するセバレータなどが試みられている。（2）としては、圧力破裂板、PTC素子、電流遮断弁などが試みられている。

【0008】しかしながら、これらの対策だけでは、高エネルギー密度かつ高出力特性に優れた電池の安全性を確保することは困難であった。特に、高容量が期待されるが安全性に問題があると言われているLiNiO₂系正極活物質を用いる場合には事実上無理であった。

【0009】また、前記対策（2）に分類されるが、捲回電極体の最外周部および/または最内周部に、正極等電位露呈金属部分と負極露呈金属部分が、捲き電極体1周以上の長さにわたって対向させた構成の電池が提案されている（特開平8-153542号公報）。しかしながら、該公開特許公報には電池容量など具体的な安全性向上効果が明示されていない。

【0010】【発明が解決しようとする課題】これに対して、本発明者らは、検討した結果、湿式凝固法で作製した微多孔膜被覆電極を用いた電池が、高エネルギー密度かつ高出力特性に優れた特性を有しながら高い安全性を有することを見出した（特願平8-254330号）。さらに、鋭意検討した結果、本発明者らは、前述の微多孔膜被覆電極と捲回電極体の最外周部および/または最内周部に、正極等電位導電体と負極等電位導電体が、捲回電極体1周以上の長さにわたって対向させた構成を併用することによって、さらに確実に安全性を確保できることを見出した。

【0011】したがって、本発明の課題は、高容量、高出力特性およびサイクル特性良好、かつ安全性の高い電池用電極およびそれを用いた電池を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有する。

【0013】（1）電気絶縁性の微多孔膜が電極基板上に一体化されて設けられていることを特徴とする電池用電極。

【0014】(2) 該微多孔膜が、熱可塑性樹脂を主成分としていることを特徴とする前記(1)記載の電池用電極。

【0015】(3) 該熱可塑性樹脂が、フッ素含有ポリマーおよび/または硫黄含有ポリマーを含むことを特徴とする前記(2)に記載の電池用電極。

【0016】(4) 該熱可塑性樹脂における α 型のポリフッ化ビニリデン含有割合が40重量%以上であることを特徴とする前記(3)に記載の電池用電極。

【0017】(5) 該熱可塑性樹脂における α 型のポリフッ化ビニリデン含有割合が80重量%以上であることを特徴とする前記(4)に記載の電池用電極。

【0018】(6) 該微多孔膜が、湿式凝固塗膜であることを特徴とする前記(1)に記載の電池用電極。

【0019】(7) 該微多孔膜が、電極上に凝固した膜であることを特徴とする前記(1)に記載の電池用電極。

【0020】(8) 該微多孔膜の強度が、0.1 MPa以上10 MPa以下であることを特徴とする前記(1)に記載の電池用電極。

【0021】(9) 該微多孔膜の強度が、0.5 MPa以上2 MPa以下であることを特徴とする前記(8)に記載の電池用電極。

【0022】(10) 該微多孔膜の弾性率が、10 MPa以上200 MPa以下であることを特徴とする前記(1)に記載の電池用電極。

【0023】(11) 該微多孔膜の弾性率が、10 MPa以上100 MPa以下であることを特徴とする前記(10)に記載の電池用電極。

【0024】(12) 該微多孔膜の細孔径のメディアン径が、40 nm~1500 nmであることを特徴とする前記(1)に記載の電池用電極。

【0025】(13) 該微多孔膜の空孔率が、40~90%であることを特徴とする前記(1)に記載の電池用電極。

【0026】(14) 該微多孔膜の空孔率が、65~90%であることを特徴とする前記(13)に記載の電池用電極。

【0027】(15) 該微多孔膜が、吸熱材、難燃材および酸化防止剤の中から選ばれた少なくとも一種の材料を含む多孔膜であることを特徴とする前記(1)に記載の電池用電極。

【0028】(16) 該吸熱材が、亜鉛および/またはマンガン含有有機化合物であることを特徴とする前記(15)に記載の電池用電極。

【0029】(17) 該難燃剤が、臭素含有有機化合物であることを特徴とする前記(15)または前記(16)に記載の電池用電極。

【0030】(18) 該酸化防止剤が、ヒンダードアミン系有機化合物であることを特徴とする前記(15)に

記載の電池用電極。

【0031】(19) 電極材が、活物質、および/または結着材、導電材から構成される前記(15)に記載の電池用電極。

【0032】(20) 該活物質が、リチウム複合酸化物であることを特徴とする前記(19)に記載の電池用電極。

【0033】(21) 該リチウム複合酸化物が、 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、 Li_xNiO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、またはこれらの金属元素の一部をアルカリ土類金属元素および/または遷移金属元素で置換したものであることを特徴とする前記(20)に記載の電池用電極。

【0034】(22) 該活物質が、炭素質材料であることを特徴とする前記(21)に記載の電池用電極。

【0035】(23) 該炭素質材料が、炭素繊維および/または黒鉛粉末からなることを特徴とする前記(22)に記載の電池用電極。

【0036】(24) 該炭素繊維が、平均長30 μ m以下の短繊維状であることを特徴とする前記(23)に記載の電池用電極。

【0037】(25) 前記(1)~(24)のいずれかに記載の電極を用いていることを特徴とする電池。

【0038】(26) 該電極間にセバレーターを有することを特徴とする前記(25)に記載の電池。

【0039】(27) 正極と等電位の導電体と負極と等電位の導電体が、セバレート物質を介して1周以上対向して捲回積層されていることを特徴とする前記(25)または前記(26)に記載の電池。

【0040】(28) 該対向導電体が、捲回電極体の最外周部分および/または最内周部分に設けられていることを特徴とする前記(27)に記載の電池。

【0041】(29) 該セバレート物質が、熱可塑性樹脂を主成分とした微多孔膜であることを特徴とする前記(27)に記載の電池。

【0042】(30) 該電池が、二次電池であることを特徴とする前記(25)に記載の電池。

【0043】(31) 非水系電解液が用いられていることを特徴とする前記(30)に記載の電池。

【0044】(32) 該非水系電解液が、アルカリ金属塩電解質を含むことを特徴とする前記(31)に記載の電池。

【0045】(33) 該アルカリ金属塩が、リチウム塩であることを特徴とする前記(32)に記載の電池。

【0046】(34) 体積エネルギー密度が、265 Wh/1以上であることを特徴とする前記(25)に記載の電池。

【0047】(35) 该体積エネルギー密度が、300 Wh/1以上であることを特徴とする前記(34)に記載の電池。

【0048】(36) 重量エネルギー密度が、110W
h/kg以上であることを特徴とする前記(25)に記載の電池。

【0049】(37) 該重量エネルギー密度が125W
h/kg以上であることを特徴とする前記(36)に記載の電池。

【0050】

【発明の実施の形態】本願発明において微多孔膜が電極基板上に一体化されて設けられているという意味は、微多孔膜と電極基板間に層状の空隙がなく、通常の加工や使用の状態において両者は一体で挙動するに十分な程度に接合されていることを意味する。従って、従来のセバレーターやポリマ電解質のように、単に電極基板間に間置、積層したものとは異なる。たとえば、通常は電極基板上に直接、膜形成することによって製造することができる。

【0051】本発明で使用される微多孔膜は、該微多孔膜の強度が0.1MPa以上、10MPa以下、弾性率が10MPa以上、200MPa以上であること、より好ましくは強度が0.5MPa以上、2MPa以下、弾性率が10MPa以上、100MPa以下で使用される。これらの強度や弾性率の範囲よりも低いものでは、使用に微多孔膜が破れやすく、電極間の保持が困難等の問題も生じる。一方、強度や弾性率が高すぎると、以下に述べるような、電池釘刺し時における電極間での電気抵抗維持効果が起こらないため、短絡が生じ、電池の安全性が低下する。すなわち、かかる力学特性を有する微多孔膜を使用した電池で安全性が向上した理由は明確ではないが、これらの微多孔膜はセバレーターと比べて力学的強度が弱いため、釘刺し時にこれらの破片が電極表面上に残り、正・負極間の接触が完全短絡まで至らずに若干の抵抗を維持するので、そのため破裂、発火が抑制されたと考えられる。本発明における微多孔膜の強度は従来のセバレーターより2~3桁低いが、本発明における微多孔膜は電極上に直接被覆されるので、特に高強度は必要でない。

【0052】該微多孔膜の力学特性の測定には、一般的な測定機器が使用され、室温下で測定される。強度は、最大加重を試験片の見かけの初期断面積で除した値とした。弾性率は、加重クロスヘッド移動量線図において、勾配を求め、その勾配の最も大きな値に、つかみ間隔を乗じて、試験片の断面積で除した値とした。なお、該微多孔膜の試験片としては、電極表面から剥離したものの、または同等の方法で金属箔上に被膜した後、金属を溶解して得られたフィルムを用いた。

【0053】また、本発明における例えば α 型PVDFを主成分とした微多孔膜は、膜自身が電気的には絶縁体であり、かつイオン透過性であるため、セバレーターフィルムを兼ねることも可能である。すなわち、該電極を少なくとも正負極の一方の電極に使用した場合には、該

電極間にセバレーターフィルムを間置しなくても電池を構成することは可能である。この場合、従来の高価なセバレーターフィルムを使用することなく、また、製造プロセスが複雑な現行プロセスを簡略化でき、さらに電極作製時の巻きずれ発生に伴う正負極間の導通(短絡)による収率低下を防ぐことができるというメリットがある。さらに、被覆したセバレータの膜特性から従来のセバレーターフィルム使用時に比べて電極間の空隙を減少できるので、電池缶への電極充填量を増加できる(電池容量向上)だけではなく、電極間距離を短くすることができ、また、イオン透過性に対する抵抗が小さいので高出力放電時の容量低下を低減できる。また、従来のセバレータでは通常25μm程度の膜厚がないと電極巻き込み時などに短絡が発生するが、本発明の電極材上に直接被覆したセバレータでは、10μm程度の膜厚でも短絡が充分防止できる。

【0054】もちろん、正・負極電極の少なくともいずれか一方の電極が本発明における電極であり、かつ、さらに該電極間にセバレーターフィルムを間置して用いることもできる。この方が、歩留まりが向上するので、好適な場合もある。また、微多孔膜とセバレーターを併用することで、前述のシャットダウン効果が、短時間に確実に機能するというメリットもある。

【0055】PVDFのイオン透過性膜を電池に利用する方法としては、ポリマー固体電解質としての方法と微多孔膜としての方法が知られている。前者の例としては、米国特許第5296318号明細書、WO95/06332がある。これらはいずれも均質なポリマー電解質に関するものであり、デンドライト発生を抑えるためにポリマー膜中にボイド、またはポアのないこと、およびポリマーの結晶性を低下させるためにヘキサフロロブロピレンとの共重合体とすることなどを特徴としている。

【0056】一方、PVDFの微多孔膜を利用した電池の公知例としては、特開平8-250127号公報がある。ここでは、該微多孔膜をセバレーターフィルムまたは電極活性物質を保持する構造体としており、電池への適用については該多孔膜を電極間に間置することのみで、該多孔膜を電極表面に直接塗布して被覆する方法については一切記載されておらず、該微多孔膜の力学的特性については一切記載されていない。また、本公知例では、イオン導電性を高めるためにはPVDFの結晶構造としてβ型構造が必要であり、そのためには延伸または張力を課すことが必要と記載されている。本発明の一部は、従来安全性向上には効果の乏しく、かつイオン導電性が低いと見なされてきた多孔質の α 型PVDFを用いて電極表面を被覆することによって、驚くべきことに電池安全性が向上することを見出したことに基づくものである。

【0057】また、本発明者らは、本発明の電池が、過

充電試験や加熱試験などの電気化学的安全性試験に対しても有効であることを見出している。即ち、通常、過充電や加熱などの電池使用上のトラブルに対しては、圧力破裂板、PTC素子、電流遮断弁などの安全装置が試みられているが、本発明の電池ではこれらを適用しなくとも、過充電試験や加熱試験などの電気化学的安全性試験に合格することを見出した。この効果についての明確な理由は明らかではないが、微多孔膜のシャットダウン効果に起因しているのではないかと推測している。

【0058】本発明にいう微多孔膜の製造方法としては、(1) 良溶媒を含んだポリマー膜を貧溶媒に浸漬して該良溶媒と貧溶媒を置換する、(2) 発泡剤を含んだポリマー膜を加熱する、(3) 溶媒可溶の物質を含むポリマー膜を該溶媒に浸漬して該物質を溶出させる、などが用いられる。

【0059】まず、(1)に関して詳述する。ポリマーを溶媒に溶かして原料溶液を作製する。すなわち、PVDFをN-メチル-2-ピロリドンに1重量%～20重量%程度溶解させる。次に、シート状に作製した電極基板を上記原料溶液中に所定の時間、好ましくは1秒～10分程度浸漬し、例えばディップ方式などで引き上げる。必要であるならば電極基板に付着した余分の原料溶液を除去する。該浸漬後の電極基板を、水、メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサンなどの抽出溶媒(1種類でも2種類以上の混合溶液でも構わない)に所定の時間、好ましくは10秒～100分浸漬して引き上げた後、電極基板上に直接被覆したPVDF膜中の溶媒と抽出溶媒とを置換させて、該PVDF膜を微多孔質化する。このあと乾燥して、必要であるならばロールプレス法などでプレス加工して、電極基板上に直接微多孔質膜を被覆した本発明の電極が得られる。なお、上述のプレス加工によって、該被膜の微孔が若干変形することもあるが、プレス条件(圧力、温度など)、導電材や接着材の種類や配合比率などを選択することによって、セバレータ性能を損ねない膜が得られる。本発明の微多孔膜の膜密度は、0.1～3.0 g/cm³程度である。本方法は、作製条件を適当に選択することによって、多孔質膜の膜厚や開孔率のコントロールが比較的容易に可能であるという特徴がある。

【0060】(2)については、(1)と同様にして作製した原料溶液に炭酸アンモニア、重炭酸ソーダ、亜硝酸ソーダと塩化アンモニウムの等モル混合物などの無機発泡剤、ジニトロソベンタメチレンテトラミン(DPT)、N,N'ジメチルN,N'ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ系、ベンゼンスルホニルヒドラジド、P-トルエンスルホニルヒドラジド、P-P'オキシビス、3-3'ジスルホンヒドラジドジフェニルスルホンなどスルホヒドラジド系、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド(AC)、アゾジカルボン酸バリウム、ジエチルアゾジカルボキシレートなどのアゾ系、などの有機

発泡剤の中から選ばれた1種以上の発泡剤を添加して、均一に混合後、シート状に作製した電極材を該発泡剤を含んだ原料溶液中に数秒～10分程度浸漬し、例えばディップ方式などで引き上げる。必要であるならば電極材に付着した余分の原料溶液を除去する。このあと、数10℃～200℃程度の温度で乾燥して、発泡させて、必要であるならば、(1)と同様にプレス加工して電極材上に直接多孔質セバレータ膜を被覆した本発明の電極が得られる。ここで、発泡剤のうち、発泡温度が高いDPTやACなどには、サリチル酸、ステアリン酸、亜鉛華、尿素系などの発泡助剤を用いると有効的である。

【0061】(3)については、例えば塩化ナトリウムの微粉末を(2)の発泡剤と同様に被膜内に添加して、水に浸漬して該塩化ナトリウムを溶出させて多孔質にすることができる。

【0062】なお、該多孔膜の膜厚は、電池の内部抵抗を下げるために200μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは50μm以下、特に好ましくは25μm以下である。

【0063】PVDFの結晶構造としては、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型が知られているが、本発明で使用されるPVDF微多孔膜は α 型構造が好ましい。結晶構造の同定は通常の広角X線回折法によって行った。 α 型構造は、CuK α 線によるX線回折測定で見られた18～19度付近の強い(100)、(020)、(001)回折線によって確認された。

【0064】以上では、PVDFのみからなる微多孔膜について述べたが、PVDFが α 型を示すのであれば、他のポリマーとのブレンドなど、他のポリマーとの混合系も好ましく用いられる。

【0065】微多孔膜の空孔率はイオン伝導率からは大きい方が好ましく、また大きすぎると、電極表面の被覆効果が低下するので、40～90%、より好ましくは65～90%が好ましく用いられる。なお、本発明で使用される微多孔膜の空孔率は、電極上に被膜された状態では測定が困難があるので、金属箔などの支持体上に形成された微多孔膜について以下に示す水銀ボロシメーター法にて測定した。すなわち、試料を入れたセルを脱気(約0.7Pa到達)した後、水銀を注入し、ボロシメーター装置(カルロエルバ社製2000型)に装着して測定圧力範囲；約100kPa～190MPaで空孔率を測定した。細孔の分布もボロシメーターによって測定される。本発明に使用される細孔径のメチアン径は40nm～1500nmであることが好ましい。40nm未満だと電池の高出力特性に影響し、また、1500nmよりも大きいと安全性向上を損なってしまい好ましくない。

【0066】次に、本発明のもう一つの重要な構成要素である、「正極と等電位の導電体と、負極と等電位の導電体がセバレート物質を介して1周以上対向して捲回積

層されていること」について以下に説明する。

【0067】通常、電池缶外部から電池缶が変形するような物理的な衝撃があった場合（釘刺し試験や圧壊試験など）、例えば正極や負極が変形することによってセバレーターが破損し、正極材と負極材または各々の集電体同士が接触（電気的短絡）する。この短絡部分に、短絡電流が集中し、ジュール熱が発生、温度上昇に伴い、負極および／または正極と電解液との反応や充電状態の正極活物質の分解による活性酸素の放出などにより、最終的には破裂・発火に至る。そこで、本発明における「正極と等電位の導電体と、負極と等電位の導電体がセバレート物質を介して1周以上対向して捲回積層されていること」という構成にすることによって、該初期短絡部分での発熱を、充電状態の不安定な活物質のないところで発生させてやることによって、充電状態の正極活物質の分解を抑制することができ、電池の破裂・発火の程度を軽減、防止できるのではないかと推測している。なお、この発明に関して、本発明者らは既に、特願平8-85313を出願している（該出願特許において、クレーム中で「電気的に接続している導電体」という記載があるが、ここでいう導電体とは、明細書および実施例での記載から明らかなように、集電体と一体のものであっても良い。）。

【0068】さらに、該導電体対向部分が捲回電極体の最外周部にある場合は、電池缶外への放熱が容易であり、釘刺し試験のように最外周で初期の短絡が起こる場合に、有効であると考えられる。また、該導電体対向部分が捲回電極体の最内周部にある場合は、圧壊試験のように捲回半径の小さい最内周部で初期短絡が起きやすい場合に、有効であると考えられる。従って、これらを併用することによって、釘刺し試験および圧壊試験にさらに有効な電池を作製することができるのではないか。さらに、電池缶を正極または負極との等電位導電体としてもよい。また、電池缶外に電池缶と異なる極性の外部電極を設け、セバレート物質を介して電池缶に捲回してもよい。この方が、安全装置として全ての電池に適用させることができあり、汎用性、互換性に優れている場合もある。

【0069】また、正極と等電位の導電体と負極と等電位の導電体の間に存在するセバレート物質は、電池に通常使用されるポリエチレン製微多孔膜などのセバレーターでもよいし、本発明における被覆微多孔膜でもよい。また、これらを併用することも通常の使用時の短絡防止のためには有効である。

【0070】上述の構成は、瞬時的なエネルギー消費に効果的であるだけではなく、例えば釘刺し試験で捲回電極体に釘が刺さり続けた場合でも、最外周部および／または最内周部の上記正・負極と等電位の導電体同士の短絡部分の抵抗が最も小さいと予測され、該短絡部分に短絡電流が集中するので、安全性がより高いと考えられ

る。

【0071】図1に本発明の構成に関する実施態様の一例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。負極と等電位の電池缶5の外周部に、電気絶縁性のセバレート物質12を設け、その上に正極と等電位の電池蓋7と電気的に接続された導電体13が外部電極として積層された構造になっている。

【0072】セバレート物質12の材質としては、電池缶5と導電体13の電気的絶縁性を保てれば特に制限はない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、テフロン、ポリエチレングリコール（分子量1000以上）などの重合体やこれらの積層品（例えば、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンなど）、フッ素含有ゴム、シリコン、クロロブレンゴムなどの各種ゴム類、不織布、紙類、ガラスなどからなるシート状物、塗膜（例えば、本発明における微多孔膜など）、ビーズ状物などが挙げられる。

【0073】セバレート物質12の厚みは特に制限はなく、作製する電池の大きさ、セバレート物質として使用される材料などにより決められる。

【0074】また、これらセバレート物質は、電池缶外周部全体に存在する必要はなく、導電体13の電気的絶縁性を保てれば電池缶外周部の一部にあるだけでも良い。また、外部から電池缶が変形するような物理的な衝撃があった場合（釘刺し試験や圧壊試験など）、速やかに電池缶5と導電体13が接触するようなものが好ましい。また、電池缶内部が何らかの原因により発熱したり、電池自体が高温にさらされた場合、このセバレート物質が溶融し、電池缶1と導電体13が接触（短絡）し、エネルギーを放出できることが望ましい。

【0075】セバレート物質12の取付方法は、予め電池缶外周部に巻き付けたり、塗布しても構わないし、電池作製後に設置しても構わない。また、導電体13に予め貼り付けたり、塗布していても差し支えない。また、電池缶内周部にセバレート物質12および導電体13を設置する方法の一例を挙げると、通常、正極シート、セバレーターおよび負極シートを巻き込んで捲回電極体を作製するが、正・負極の巻き込みの際、正極集電体の正極活物質を塗工していない部分を巻き取り後半に残し、その集電体のみの部分と、セバレーターで少なくとも1周以上巻き、後は通常公知の方法で電池を作製する。これによって、電池缶が変形したり、釘などが刺さっても、先に電池缶と正極集電体の正極活物質の塗工していない部分が短絡する。また、正極だけでなく負極も同様にして巻くことによって、より低抵抗で導電体同士が短絡するためにより効果的に安全性が向上する。最内周部の場合は、逆に正極集電体の正極活物質を塗工していない部分を巻き取り前半にもっていき、その集電体のみの部分と、セバレーターで少なくとも1周以上巻き、後は通常公知の方法で電池を作製する。正極だけでなく負極

も同様にして巻くことによって、より低抵抗で短絡するためにより効果的に安全性が向上するのは、最外周に導電体対向部を設ける場合と同様である。また、電池缶を正極と等電位になるように接続しても、上記において、正極と負極を逆にすれば同様の効果が得られるのは自明である。

【0076】また、電池缶と等電位の電極が電池缶の外周部および/または内周部に、セバレート物質を介して先に積層されており、その外周および/または内周部にもう一方の電極と等電位の電極体がセバレート物質を介して積層されている構成であっても、本発明の目的が達成可能であるならば、何ら差し支えない。さらに、該導電体のもう一方の導電体に対向していない方の面に活物質層が設けられていても、本発明の目的が達成可能であるならば、何ら差し支えない。

【0077】導電体13としては、導電性が有れば特に制限はなく、金属材料、炭素質材料などが挙げられる。特にアルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、鉄などの金属材料が加工性、コスト的な観点から好ましい。導電体13は、集電体に別途電気的に接続しても良いし、集電体に活物質層の未塗工部分を設けて集電体の一部を導電体13としても良い。また、これら導電体13の外周部に、熱収縮フィルムなどの通常の電池に施される保護フィルムを設けても何ら問題はない。

【0078】また、電池自身に本発明の安全機構を施していないなくても、複数の電池を直列および/または並列に接続された電池パックとして、全体または一部をセバレート物質で覆い、電池缶と異なる極性に接続している導電体を積層しても、本発明と同様の安全機構が有効に働く状態なら何ら差し支えなく、本発明と同様の安全機構を施す種々の工夫が可能である。

【0079】本発明に用いられる炭素体としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものや黒鉛などが用いられる。炭素体の形態としては、粉末状または繊維状の炭素体を粉末化したもののが好ましく用いられる。粉末状の炭素としては、天然黒鉛、人造黒鉛、フリュードコークスなどのコークス、石炭もしくは石油などのピッチ、メソカーボンマイクロビーズなどの焼成体、ポリアクリロニトリル(PAN)またはその共重合体、セルロース、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどの樹脂焼成体が挙げられる。繊維状の炭素体としては、PANまたはその共重合体から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが挙げられるが、その他に、上述のポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られ

る炭素繊維でも構わない。

【0080】これらの中で、炭素体が用いられる電極および電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素体が適宜選択される。上記炭素体の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素体、ピッチ系炭素体、気相成長炭素体が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素体が好ましく用いられる。粉末状炭素体の粒径は、
10 好ましくは0.1~100μmが用いられ、さらに好ましくは1~50μmである。炭素繊維の直径は、それぞれの形態を探り易いように決められるべきであるが、好ましくは1~1000μmが用いられ、さらに好ましくは1~20μmであり、特に好ましくは3~15μmである。また、異なった粒径の炭素繊維を数種類用いることも好ましいものである。炭素繊維の繊維長は、平均長さが1mm以下、より好ましくは50μm以下、さらに好ましくは8~30μmが用いられる。また、下限としては繊維直径に対する繊維長さの比率(アスペクト比)が1以上が好ましい。平均長さを1mm以上にすると、スラリー化してシート状の電極を形成する場合に塗工性が悪くなり、また電極とした場合には正負極間の短絡が発生しやすくなるという欠点がある。アスペクト比が1以下になると粉末化の際に、開裂により露出する活性な炭素面の割合が過大になるため、サイクル特性が悪くなる。繊維の平均長は、例えば、SEM等の顕微鏡観察によって、20個以上の炭素体の繊維方向の長さを測定することにより、求められる。炭素繊維を1mm以下に切断または粉碎するには、種々の微粉碎機を使用することができる。
20 【0081】また、サイクル特性と容量性能のバランスを考えた場合、黒鉛粉末と炭素繊維、非晶性炭素粉末と炭素繊維を適宜混合した系の方が好ましい場合もある。
【0082】さらに、炭素体以外にも、例えば特開平7-235293号公報に示されるような周期律表IV-Bおよび/またはV-B族半金属(Ge, Sn, Pb, Sb, Bi)またはIn, Zn, Mgから選ばれた金属酸化物やポリアセンなどの化合物なども負極活物質として用いられる。
30 【0083】本発明の負極には、集電効果を高めるために銅、ステンレスなどの金属を集電体として用いることが可能である。この金属集電体としては、箔状、繊維状、メッシュ状などとくに限定されるものではないが、例えば、箔状の金属集電体を用いる場合、金属箔上にスラリを塗布することによってシート状電極が作製される。シート状電極には集電効果をさらに高めるため、導電剤として、アセチレンブラック、ケッテンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックを添加する。さらに、導電性向上を目的として炭素粉末、金属粉末などの導電性粉末を添加しても良い。

【0084】本発明に用いられる電極に使用される正極活物質としては、人造あるいは天然の黒鉛粉末、フッ化カーボン、金属酸化物などの無機化合物、有機高分子化合物などが用いられる。この場合、金属酸化物などの無機化合物を正極として用いる場合は、カチオンのドープと脱ドープを利用して充放電反応が生じる。有機高分子化合物の際には、アニオンのドープと脱ドープにより充放電反応が生じる。このように、物質により様々な充放電反応様式を探るものであり、これらは必要とされる電池の正極特性に応じて適宜選択されるものである。具体的には、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物、ポリアセチレン、ポリバラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリビロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子など、通常の二次電池において用いられる正極活物質を挙げることができる。これらの中で、リチウム塩を含む非水電解液を用いた二次電池の場合には、コバルト、マンガン、ニッケル、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。特に、 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、 Li_xNiO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、またはこれらの金属元素の一部をアルカリ土類金属元素および/または遷移金属元素で置換したリチウム複合酸化物（例えば特開平9-17430）や、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1.3$) などが好ましく用いられる。

【0085】本発明に用いられる正極には、負極同様に集電効果を高めるためにアルミ、ニッケル、ステンレス、チタンなどの金属を集電体として用いることが可能である。また、負極同様に導電剤として、アセチレンブラック、ケッテンブラックなどのカーボンブラックを添加する。さらに、導電性向上を目的として炭素粉末、金属粉末などの導電性粉末を添加しても良い。

【0086】これら正・負極の製造方法は特に限定されないが、上述の集電体上に、接着材、活物質、導電剤を有機溶剤あるいは水等で、混練しペーストにしたものを作り、乾燥し、プレス加工してシート状に成形する。ペースト化に用いる溶剤および固形分濃度は特に限定されないが、使用する樹脂、塗布方法、乾燥条件などを考慮し、適宜定められるものである。また、ペースト中には、塗布性向上のための界面活性剤、消泡剤、分散剤、紫外線吸収剤、保存安定性を向上するための安定剤など、各種添加剤を加えることができる。

【0087】本発明に用いられる電解液としては、特に限定されることなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ア

ブチロラクトン (BL)、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトニトリル (AN)、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン (THF)、1, 3-ジオキソラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチレンカーボネート (DEC)、ジメチルイミダゾリジノン等や、これらの誘導体や2種以上の混合物などが好ましく用いられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアニン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

【0088】本発明は各種電池に利用可能であり、一次電池、二次電池など、どのような電池に利用されるかは特に限定されるものではないが、二次電池、なかでも非水電解液系二次電池であるリチウム金属二次電池、さらにはリチウムイオン二次電池として好ましく用いられる。電池形態も、角型、円筒型、カード型、コイン型など、特に制限はない。

【0089】電池の安全性は、一般に電池エネルギーが増加するほど、低下する傾向にあるので、高エネルギー電池、例えば高エネルギーを有するリチウムイオン二次電池では、リチウム金属負極を使用していないとはいっても、安全性確保技術が重要な課題となっている。本発明は、このような高エネルギー電池の安全対策として好ましく用いられる。具体的には、体積エネルギー密度 265 Wh / 1 以上、および/または重量エネルギー密度 110 Wh / kg 以上の電池、より好ましくは体積エネルギー密度 300 Wh / 1 以上、および/または重量エネルギー密度 125 Wh / kg 以上の電池の安全性向上対策として有効に用いられる。

【0090】本発明によって、高容量、高出力特性およびサイクル特性良好、かつ安全性の高い電池が提供できる。

【0091】本発明の電極を用いた二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話、ハンディターミナル、CDプレーヤー、MDプレーヤー、電気髭剃り、液晶テレビ、玩具などの携帯用小型電子機器、電気自動車等などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

【0092】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0093】実施例1

(1) 正極の作製

市販の炭酸リチウム (Li_2CO_3) と塩基性炭酸コバルト ($2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2$) をモル比で Li

$\text{LiCo} = 1/1$ となるように秤量、ジルコニア製ボールミルで湿式混合（粉碎溶媒にエタノール使用）後、大気中900°Cで20時間熱処理して LiCoO_2 を合成した。これを上記ボールミルで粉碎して、正極活物質である LiCoO_2 粉末を得た。

【0094】この正極活物質を91重量%、PVDF（呉羽化学（株）製 KFポリマー#1100）を6重量%、アセチレンブラック（“デンカブラック”、電気化学（株）製）を3重量%秤量し、同量のNMPを加え、混練してペーストにした。

【0095】このペーストを、厚さ16 μm のアルミ箔上の片面に、単位面積当たりの正極活物質重量が200 g/m^2 なるように塗布し、100°Cで15分乾燥後、もう一方の面にも塗布し、100°Cで30分乾燥し、さらに180°Cで15分乾燥し LiCoO_2 使用シート状電極を作製した。このシート状電極を、線圧約100 kg/cm でローラーブレスしてアルミ集電体に圧着した後、スリットし、総厚み190 μm の正極を得た。

【0096】(2) 負極の作製

負極活物質として短繊維状炭素繊維（“トレカ”ミルドファイバー：MLD-30、東レ（株）製）を85重量%、PVDF（前述）を10重量%、アセチレンブラック（前述）を5重量%、各々量りとり、約1.4倍のNMPを加え、混練してペーストにした。

【0097】このペーストを、厚さ10 μm の銅箔上の片面に、塗布し、100°Cで15分乾燥後、もう一方の面には若干目付量（単位面積当たりの活物質量）を減少して塗布し、100°Cで30分乾燥し、さらに200°Cで15分、窒素気流中で乾燥し短繊維状炭素繊維使用シート状電極を作製した。このシート状電極を線圧約100 kg/cm でローラーブレスして銅箔集電体に圧着した後、スリットし、厚み200 μm の電池用電極を得た。

【0098】(3) 微多孔膜原料溶液の作製

PVDF（前述）にNMPを加え、攪拌して完全に溶解したのち、真空脱泡して PVDF 15重量%含有NMP溶液を作製した。

【0099】(4) 微多孔膜の作製

(1) で作製した正極を(3)で作製した溶液に浸漬したのち、ディップ方式で引上げ、メタノール溶液に20分間浸し、その後60°Cで20分乾燥して電極を作製した。電極材上に被覆した微多孔膜の厚みは、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、15 μm であった。

(2) で作製した負極上にも、同様の方法で微多孔膜を被覆した。得られた微多孔膜の厚みは12 μm であった。これら電極上に被覆された微多孔膜の結晶構造について、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折測定を行った結果、17.87°、18.39°、19.19°にそれぞれ(100)、(020)、(001)面に帰属される強

い回折線が認められ、PVDF微多孔膜が α 型構造であることを確認した。

【0100】また、アルミ金属箔上に同様の方法で微多孔膜を作製した後、アルミ金属箔を溶解し、微多孔膜フィルムを得た。このフィルムを10枚重ねて、万能材料試験機(Model 11185：インストロン社製)で引張試験を行い、クロスヘッド移動量法により強度、弾性率を求めた結果を表3に示した。さらに、水銀圧入法（カルロエルバ社製水銀ボロシメーター2000）にて、細孔メディアン径、空孔率を測定した結果も表3に示した。

【0101】(5) 電解液

PCとDMCとの等容量混合溶媒中、 LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解したものを作製した。

【0102】(6) 電池作製

本発明の非水電解液系二次電池の概略縦断面図を図2に示す。上記(4)で得られた微多孔膜トップコート正極1および負極2を巻き込み、その上下に絶縁体4を設置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0103】電池缶5には電池蓋7が封口ガスケット6を介してかしめることによって取り付けられ、それぞれ負極リード11、正極リードを介して負極1と正極2と電気的に接続され、電池として機能するように構成されている。

【0104】この様な非水電解液系二次電池を以下のようにして作製した。上記負極1および正極2の集電体部分に、予め、ニッケル製負極リード10、アルミニウム製正極リード11を溶接した。この負極1、正極2の集電体部分に従来のセバレーターを部分的に使用した後、負極1と正極2を積層しながらスパイラル状に巻き込み、外径約17 μm のスパイラル状巻き込み電極を得た。ここで、正極2の集電体と負極1との電気的短絡を防ぐ方法としては、室温硬化型エポキシ樹脂（電気絶縁性）を均一に塗布、硬化させても、前述の微多孔膜をトップコートしてもよい。上述の電気絶縁性樹脂のコーティング以外に、例えば電気絶縁性テープの貼り付けなど、正・負極の電気的短絡防止の目的を達成するものであるならば、どのような方法を用いても良い。

【0105】この様にして作製したスパイラル状巻き込み電極の上下両端面に絶縁板4を配置した後、電池缶5に挿入し、正極リード11を電池蓋に、負極リード10を電池缶5に溶接した。この電池缶5に、アルゴン雰囲気のグローブボックス内で電解液を注入した。アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることによって電池蓋7を固定し、電池内に気密性を保持させ18650サイズの円筒型非水電解液系二次電池を11個組み立てた。

【0106】これらの電池のうち1個を、充電終止電圧4.2V、充電電流1Aの条件で3時間定電流/定電圧充電を行った後、放電終止電圧2.75V、放電電流

0. 2 A の条件で定電流放電して初期容量を求めた。次に、同様の充電を行い、充電後に放電終止電圧 3. 0 V、放電電流 2. 0 A の高出力条件で定電流放電する充放電サイクルを 300 回繰り返し、充放電サイクルした 300 回目の放電容量と同 1 回目の放電容量を比較して、次式で表される容量保持率を求めた。

【0107】容量保持率 (%) = { (300 回目の放電容量) / (1 回目の放電容量) } × 100

重量エネルギー密度と体積エネルギー密度、容量保持率、および次式で表される高出力保持率の評価結果を表 1 に示した。

【0108】高出力保持率 (%) = { (2. 0 A 放電時の容量) / (0. 2 A 放電時の電池容量) } × 100
また、残り 10 個のうち 6 個について、充電終止電圧 4. 2 V、充電電流 1 A の条件で 3 時間定電流 / 定電圧充電を行った後、UL 規格に従って安全性試験（圧壊試験、釘刺し試験）を各々 3 個ずつ行った。その結果も表 1 に示した。

【0109】また、さらに残りの 4 個について、過充電試験および加熱試験を実施した（各々、n = 2）。過充電試験および加熱試験は、いずれも社団法人日本蓄電池工業会標準化委員会発行の「リチウムイオン二次電池の安全性評価ガイドライン」に従って実施した。その結果は表 2 に示した。

【0110】実施例 2

正極上に微多孔膜を直接被覆しなかった以外は実施例 1 と同様の方法で行った。充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0111】実施例 3

負極上に微多孔膜を直接被覆しなかった以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0112】実施例 4

微多孔膜原料をポリアクリロニトリル (PAN) に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0113】実施例 5

微多孔膜原料をポリイミド (PI) に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性およ

び安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0114】実施例 6

微多孔膜原料をアラミド (AM) に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0115】実施例 7

微多孔膜原料をポリアクリル酸メチル (PAM) に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0116】実施例 8

微多孔膜原料をポリスルファン (PSF) に変えた以外は実施例 4 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0117】実施例 9

PVDF の 50% をステアリン酸亜鉛 (St-Zn : 試葉特級 : 和光純薬工業 (株) 製) に置き換えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0118】実施例 10

PVDF の 50% をステアリン酸マンガン (St-Mn : 試葉 : 和光純薬工業 (株) 製) に置き換えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

【0119】実施例 11

PVDF の 25% を St-Zn (前述)、25% を St-Mn (前述) に置き換えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表 1 に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表 2 に示した。また、微多孔膜について、実施例 1 と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表 3 に示した。

評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0120】実施例12

PVDFの10%をヘキサプロモベンゼン(HBB; 試薬: 和光純薬工業(株)製)に置き換えた以外は実施例1と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0121】実施例13

PVDFの10%をヒンダードアミン(HA; アデカスタブLA-82: 旭電化工業(株)製)に置き換えた以外は実施例1と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。実施例14

電極への微多孔膜溶液塗布方法を、ディップ方式からナイフコーター方式に変えた以外は実施例1と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0122】実施例15

正極活物質に、下記の活物質を用いた以外は実施例1と同様の方法で行った。水酸化リチウム(Li(OH))、水酸化ニッケル(Ni(OH))、水酸化ストロンチウム・8水塩(Sr(OH)_{0.5}·8H₂O)、水酸化コバルト(Co(OH))を酸化物換算でLi_{0.98} Sr_{0.02} Ni_{0.99} Co_{0.10} O₂となるように秤量し、650°Cで16時間保持し予備焼成した。室温まで冷却した後、再び自動乳鉢で30分間粉碎し、二次粒子の凝集を解碎した。そして、予備焼成と同様の雰囲気下で、750°Cで8時間保持して本焼成し、室温まで冷却した後、再度自動乳鉢で粉碎して正極活物質粉末とした。この正極活物質を用いた本発明による電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0123】実施例16

MLD-30を、窒素雰囲気下で4時間、1150°Cで熱処理した以外は、実施例1と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1

に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0124】実施例17

実施例16で用いた負極を用いた以外は、実施例15と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0125】実施例18

電極塗工部分の長さは変えずに、正極の最外周の電極シートの端部に両面活物質層未塗工部分を捲回電極体最外周2周分設けることで、正極と等電位の導電体(集電体のアルミ箔)を捲回電極体の最外周に2周設けた以外は、実施例15と同様の方法で行った。なお、正極と等電位の導電体と負極および電池缶との電気的絶縁は、ポリエチレン製のセバレーターを部分的に使用することで確保した。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0126】実施例19

正・負極に微多孔膜を形成し、正・負極間に前述のセバレーターも用いたこと以外は、実施例18と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0127】実施例20

負極のみに微多孔膜を形成したこと以外は、実施例19と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0128】実施例21

正極のみに微多孔膜を形成したこと以外は、実施例19と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メディアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

50 【0129】実施例22

負極活物質の7.5重量%に黒鉛粉末（KS-25、ロンザ（株）製）を、2.5重量%に実施例16に使用した熱処理炭素繊維を使用し、PC、ECとDMCとの等容量混合溶媒中、LiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解した電解液を用いた以外は、実施例20と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。

【0130】また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0131】実施例23

負極活物質に黒鉛粉末（KS-25、ロンザ（株）製）のみを用いた以外は、実施例22と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0132】実施例24

電極塗工部分の長さは変えずに、負極最外周の電極シートの端部に両面活物質層未塗工部分を捲回電極体最外周1周分設けることで、負極と等電位の導電体（集電体の銅箔）も捲回電極体の最外周に1周設けた以外は、実施例22と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0133】実施例25

電極塗工部分の長さは変えずに、正極最内周の電極シートの端部にも両面活物質層未塗工部分を捲回電極体最内周2周分設けることで、正極と等電位の導電体（集電体のアルミ箔）を捲回電極体の最外周および最内周に2周設けた以外は、実施例22と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0134】実施例26

両面電極塗工部分の長さは変えずに、正極最外周部分の電極シートの端部に片面活物質層未塗工部分を電池缶に対向するように捲回電極体最外周1周分設けることで、正極と等電位の導電体（集電体のアルミ箔）を捲回電極体の最外周に1周設けた以外は、実施例22と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、微多孔膜について、実

施例1と同様に結晶構造、力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0135】比較例1

負極に微多孔膜を設けず、かつ、負極等電位導電体および正極等電位導電体を設けなかった以外は実施例24と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、セバレーターについて、実施例1と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0136】比較例2

正・負極の電極長さを短くして、電池容量を小さくした以外は比較例1と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、セバレーターについて、実施例1と同様に力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0137】比較例3

アルミ箔の上にPVDFの1.5重量%NMP溶液を塗布後、メタノールに浸漬することで、アルミ箔上に微多孔膜を形成し、さらに、希塩酸中に1分間浸漬することによってアルミ箔から剥離させ、PVDF微多孔の独立膜を作製した。この微多孔独立膜をポリエチレン製セバレーターとともに正・負極と一緒に巻き込み捲回電極体を作製した以外は実施例24と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、実施例1と同様に微多孔膜については結晶構造、そして力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0138】比較例4

負極にPVDFの1.5重量%NMP溶液を塗布後、メタノールに浸漬する代わりにメタノールとNMPの等容量溶液に浸漬したこと以外は、実施例24と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、実施例1と同様に微多孔膜については結晶構造、そして力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0139】比較例5

負極にPVDFの8重量%NMP溶液を塗布し、微多孔膜を「トップ」コートしたこと以外は、比較例1と同様の方法で行った。この電池の充放電特性および安全性試験の評価結果を表1に示した。過充電試験および加熱試験の評価結果を表2に示した。また、実施例1と同様に微多孔膜については結晶構造、そして力学的特性および細孔メティアン径、空孔率を測定した結果を表3に示した。

【0140】また、表4は各実施例及び比較例に記載し

た電池の、正極、負極、微多孔膜等の材質、特徴をまとめたものである。

* [0141]
* [表1]

表1

実施例	重量エネルギー ギー密度 [Wh/kg]	体積エネルギー ギー密度 [Wh/l]	高出力 保持率 [%]	容量 保持率 [%]	安全性試験 打刻し：圧壊 (破裂数/試験数)
実施例1	1.22	2.95	8.9	9.2	0/3:0/3
実施例2	1.22	2.95	9.0	9.3	0/3:0/3
実施例3	1.22	2.95	9.1	9.3	0/3:0/3
実施例4	1.22	2.95	8.9	9.2	0/3:0/3
実施例5	1.21	2.93	9.0	9.2	0/3:0/3
実施例6	1.21	2.93	8.9	9.2	0/3:0/3
実施例7	1.21	2.93	9.0	9.2	0/3:0/3
実施例8	1.20	2.91	8.9	9.2	0/3:0/3
実施例9	1.21	2.98	8.9	9.2	0/3:0/3
実施例10	1.21	2.93	9.0	9.2	0/3:0/3
実施例11	1.21	2.93	9.0	9.2	0/3:0/3
実施例12	1.21	2.93	9.0	9.2	0/3:0/3
実施例13	1.21	2.93	9.0	9.2	0/3:0/3
実施例14	1.21	2.93	9.0	9.2	0/3:0/3
実施例15	1.40	3.29	9.0	9.1	0/3:0/3
実施例16	1.28	3.09	9.2	9.3	0/3:0/3
実施例17	1.44	3.49	8.7	9.2	0/3:0/3
実施例18	1.43	3.46	8.7	9.2	0/3:0/3
実施例19	1.44	3.49	8.8	9.2	0/3:0/3
実施例20	1.44	3.49	8.8	9.2	0/3:0/3
実施例21	1.44	3.49	8.8	9.2	0/3:0/3
実施例22	1.49	3.61	9.0	9.3	0/3:0/3
実施例23	1.53	3.70	9.1	9.1	0/3:0/3
実施例24	1.49	3.61	9.0	9.3	0/3:0/3
実施例25	1.49	3.61	9.0	9.3	0/3:0/3
実施例26	1.49	3.61	9.0	9.3	0/3:0/3
比較例1	1.49	3.61	9.0	9.3	3/3:3/3
比較例2	1.02	2.43	9.0	9.3	1/3:0/3
比較例3	1.49	3.61	9.0	9.3	2/3:1/3
比較例4	8.0	1.94	2.5	6.0	0/3:0/3
比較例5	1.49	3.61	9.0	9.3	3/3:2/3

[表2]

表 2

	過充電試験	加熱試験
実施例 1	0 / 2	0 / 2
実施例 2	0 / 2	0 / 2
実施例 3	0 / 2	0 / 2
実施例 4	0 / 2	0 / 2
実施例 5	0 / 2	0 / 2
実施例 6	0 / 2	0 / 2
実施例 7	0 / 2	0 / 2
実施例 8	0 / 2	0 / 2
実施例 9	0 / 2	0 / 2
実施例 10	0 / 2	0 / 2
実施例 11	0 / 2	0 / 2
実施例 12	0 / 2	0 / 2
実施例 13	0 / 2	0 / 2
実施例 14	0 / 2	0 / 2
実施例 15	0 / 2	0 / 2
実施例 16	0 / 2	0 / 2
実施例 17	0 / 2	0 / 2
実施例 18	0 / 2	0 / 2
実施例 19	0 / 2	0 / 2
実施例 20	0 / 2	0 / 2
実施例 21	0 / 2	0 / 2
実施例 22	0 / 2	0 / 2
実施例 23	0 / 2	0 / 2
実施例 24	0 / 2	0 / 2
実施例 25	0 / 2	0 / 2
実施例 26	0 / 2	0 / 2
比較例 1	2 / 2	2 / 2
比較例 2	0 / 2	0 / 2
比較例 3	0 / 2	0 / 2
比較例 4	0 / 2	0 / 2
比較例 5	2 / 2	1 / 2

【表3】

表 3

	P V D F 結晶構造型	強度 [M P a]	弾性率 [M P a]	織孔 / ϕ 47.7 倍 [n m]	空孔率 [%]
実施例 1	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 2	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 3	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 4	—	0. 9	4.7	850	8.3
実施例 5	—	1. 2	5.2	650	8.2
実施例 6	—	1. 0	4.8	700	8.3
実施例 7	—	1. 0	4.7	680	8.2
実施例 8	—	1. 1	4.9	410	8.3
実施例 9	α	0. 7	4.0	780	8.2
実施例 10	α	0. 7	4.0	780	8.4
実施例 11	α	0. 7	4.0	750	8.2
実施例 12	α	0. 8	4.3	780	8.2
実施例 13	α	0. 8	4.4	760	8.3
実施例 14	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 15	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 16	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 17	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 18	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 19	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 20	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 21	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 22	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 23	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 24	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 25	α	0. 9	4.6	890	8.3
実施例 26	α	0. 9	4.6	890	8.3
比較例 1	—	190	180	120	4.5
比較例 2	—	190	180	120	4.5
比較例 3	α / —	0.9/190	46/1800	890/120	33/45
比較例 4	α	1. 3	5.0	30	2.5
比較例 5	α	0. 2	1.8	1600	9.2

【表4】

表4

実施例	正極	負極	微多孔膜		その他
			正極	負極	
実施例1	Co系	MLD30	PVDF	PVDF	
実施例2	Co系	MLD30	無し	PVDF	
実施例3	Co系	MLD30	PVDF	無し	
実施例4	Co系	MLD30	PAN	PAN	
実施例5	Co系	MLD30	PI	PI	
実施例6	Co系	MLD30	AM	AM	
実施例7	Co系	MLD30	PAM	PAM	
実施例8	Co系	MLD30	PSF	PSF	
実施例9	Co系	MLD30	PVDF	PVDF	微多孔膜/Si-Zn
実施例10	Co系	MLD30	PVDF	PVDF	微多孔膜/Si-Mn
実施例11	Co系	MLD30	PVDF	PVDF	微多孔膜/Si-Zn, Mn
実施例12	Co系	MLD30	PVDF	PVDF	微多孔膜/HBB
実施例13	Co系	MLD30	PVDF	PVDF	微多孔膜/HA
実施例14	Co系	MLD30	PVDF	PVDF	ナイフJ-テ-
実施例15	Ni系	MLD30	PVDF	PVDF	
実施例16	Co系	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	
実施例17	Ni系	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	
実施例18	Ni系	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	外アルミ
実施例19	Ni系	MLD30(PB)	PVDF	PVDF	外アルミ+セバーレ-テ-
実施例20	Ni系	MLD30(PB)	無し	PVDF	外アルミ+セバーレ-テ-
実施例21	Ni系	MLD30(PB)	PVDF	無し	外アルミ+セバーレ-テ-
実施例22	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	PVDF	外アルミ+セバーレ-テ-
実施例23	Ni系	KS-25	無し	PVDF	外アルミ+セバーレ-テ-
実施例24	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	PVDF	外アルミ、鋼+セバーレ-テ-
実施例25	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	PVDF	外、内アルミ+セバーレ-テ-
実施例26	Ni系	MLD30(PB)/KS-15	無し	PVDF	外片面アルミ+セバーレ-テ-
比較例1	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	無し	セバーレ-テ-
比較例2	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	無し	セバーレ-テ-
比較例3	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	無し	外アルミ、鋼+セバーレ-テ-
比較例4	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	PVDF	外アルミ、鋼+セバーレ-テ-
比較例5	Ni系	MLD30(PB)/KS-25	無し	PVDF	セバーレ-テ-

Co系 : LiCoO₂, Ni系 : Li_{1-x}Si_xAl_{0.5}Ni_{0.5}O₂

PB : 焼成処理、外アルミ : 最外周アルミ箔捲回、内アルミ : 最内周アルミ箔捲回、

外鋼 : 最外周鋼箔捲回、外片面アルミ : 最外周片面アルミ箔捲回

【0142】

【発明の効果】本発明は、上記の構成とすることにより、高容量、高出力特性およびサイクル特性良好、かつ安全性の高い電池を提供しうるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池の一例を示す概略縦断面図である。

【図2】実施例1に記載の本発明の二次電池の一例を示す概略縦断面図である。 40

【図3】実施例18に記載の本発明の二次電池の最外周部を表す概略図である。

【図4】実施例19に記載の本発明の二次電池の最外周部を表す概略図である。

【図5】実施例20に記載の本発明の二次電池の最外周部を表す概略図である。

【図6】実施例21に記載の本発明の二次電池の最外周部を表す概略図である。

【図7】実施例24に記載の本発明の二次電池の最外周部を表す概略図である。 50

部を表す概略図である。

【図8】実施例25に記載の本発明の二次電池の最内周部を表す概略図である。

【図9】実施例26に記載の本発明の二次電池の最外周部を表す概略図である。

【符号の説明】

1 : 負極

2 : 正極

3 : 微多孔膜

4 : 絶縁板

5 : 電池缶

6 : 封口ガスケット

7 : 電池蓋

8 : 負極集電体

9 : 正極集電体

10 : 負極リード

11 : 正極リード

12 : セバーレート物質

(18)

特開平11-86844

33

34

13: 負極等電位導電体

* * 14: 正極等電位導電体

【図1】

図1

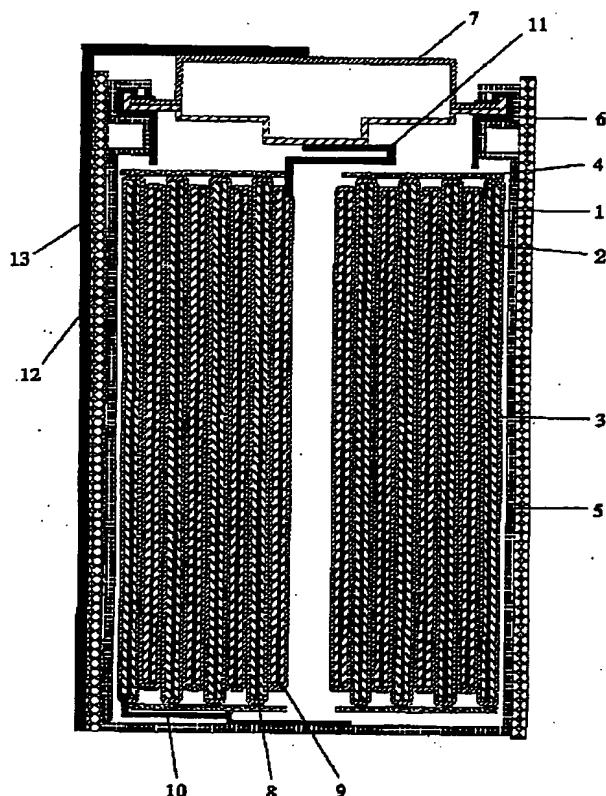
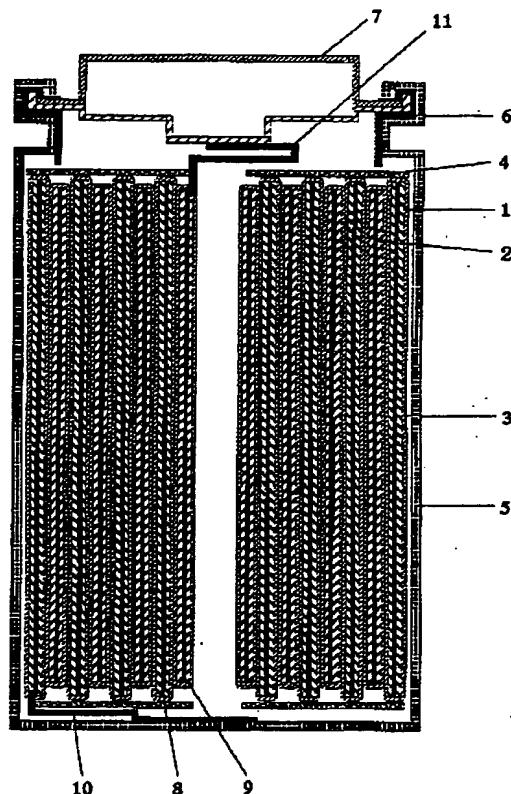


図2



【図2】

【図3】

図3

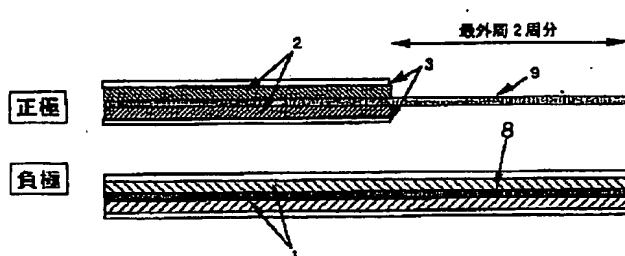
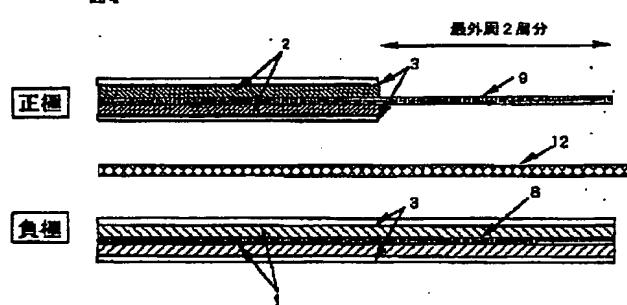
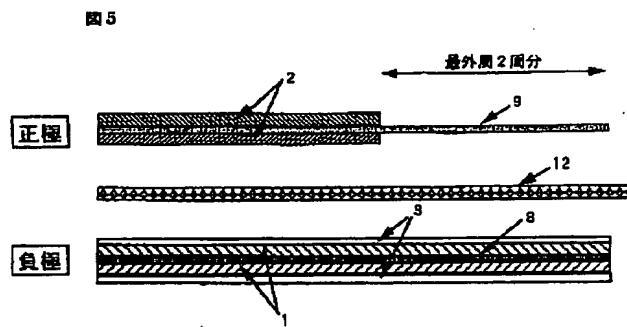


図4

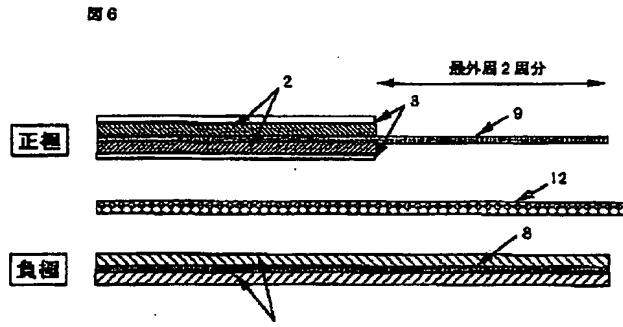


【図4】

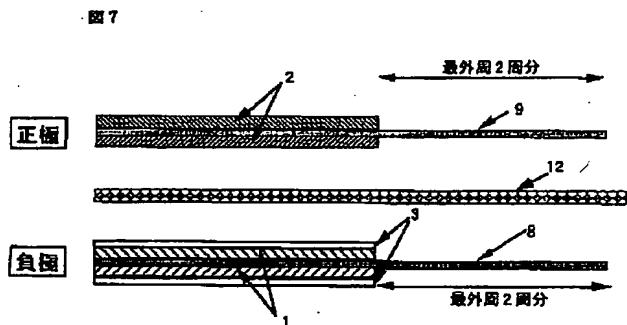
【図5】



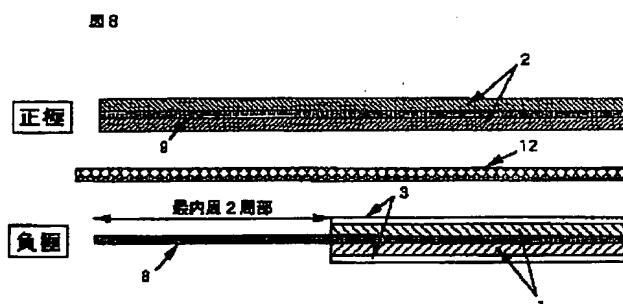
【図6】



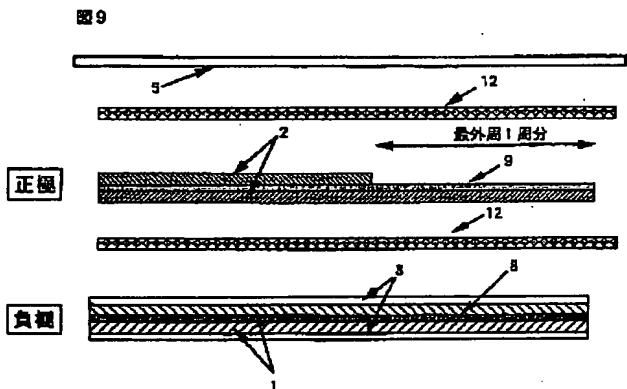
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平9-183866
 (32) 優先日 平9(1997)7月9日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (72) 発明者 高西 慶次郎
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 井上 岳治
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 塚本 遼
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

(72)発明者 下山 直樹
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(72)発明者 岩崎 直樹
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内